PAT-NO:

JP409156241A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09156241 A

TITLE:

ID CARD USING PROTECTIVE LAYER IMPARTING

MATERIAL AND

PRODUCTION THEREOF

PUBN-DATE:

June 17, 1997

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

USUI, HIDEO

ASSIGNEE-INFORMATION:

**NAME** 

COUNTRY

FUJI PHOTO FILM CO LTD

N/A

APPL-NO:

JP07317904

APPL-DATE:

December 6, 1995

INT-CL (IPC): B41M005/40, B32B027/00, B32B027/16, B41M007/00, B42D015/10

### ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ID card having a protective layer simply and uniformly formed on its surface having an image or character data formed by a thermal transfer method, having friction resistance, fingerprint resistance and durability and difficult to alter and forge.

SOLUTION: A layer containing an ultraviolet curable compd. becoming a resin by curing is provided on a support in a releasable manner by using a transfer type protective layer imparting material and transferred to the surface to which an image or character data is transferred by a thermal transfer method of a card and cured by ultraviolet rays to form a protective layer. The transfer type protective layer imparting material is used to be thermally transferred to form a layer which is, in turn, cured by ultraviolet rays. Or, after the layer is cured by ultraviolet rays, the support is peeled to form the protective layer.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平9-156241

(43)公開日 平成9年(1997)6月17日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	FΙ			į	技術表示箇所
B41M 5/40			B41M	5/26		E	
B 3 2 B 27/00			B32B 2	7/00		G	
27/16			2	7/16			
B41M 7/00			B41M	7/00			
B 4 2 D 15/10	501		B42D 1	5/10	501	н	
			審査請求	未請求	請求項の数2	OL	(全 13 頁)
(21)出願番号	特願平7-317904		(71)出願人	0000052	01		
				當士写真	(フイルム株式	会社	
(22)出願日	平成7年(1995)12月	6日		神奈川県	<b>東南足柄市中沼</b>	210番地	i
			(72)発明者	臼井 萝	夫		
				神奈川県	具南足柄市中沼	210番地	富士写真
				フィル	<b>体式会社内</b>		
•			(74)代理人	弁理士	内田 明 (	外2名)	

# (54) 【発明の名称】 保護層付与材料を用いた I Dカード及びその製造方法

# (57)【要約】

【課題】 熱転写法で形成された画像及び文字情報を有する表面に、簡便に均一に保護層を形成し、耐摩擦性、耐指紋性等の耐久性を有しかつ、改ざん、偽造が困難な I Dカード及びその製造法を提供することである。

【解決手段】 支持体上に硬化して樹脂になりうる紫外線硬化性化合物を含有した層を剥離可能に設けた保護層付与材料を用い、熱転写により画像及び文字情報を転写したカード表面に上記層を転写し紫外線で硬化して保護層を形成する転写型保護層付与材料及びこの材料を用い熱で転写した後に紫外線で層を硬化させるか、紫外線で硬化させた後に支持体を剥離して保護層を形成する保護層付IDカードの製造方法。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に硬化して樹脂になりうる紫外線硬化性化合物を含有した層を剥離可能に設けた保護層付与材料を用い熱転写により画像及び文字情報を転写したカード表面に上記層を転写し、紫外線で硬化して保護層を形成したIDカード。

【請求項2】 支持体上に硬化して樹脂になりうる紫外線硬化性化合物を含有した層を剥離可能に設けた保護層付与材料を用い熱転写により画像及び文字情報を転写したカード表面に上記保護層付与材料を重ね、加熱により 10 貼り合せた後紫外線を照射し上記層を硬化した後、支持体を剥離して保護層を形成するか、加熱により前記紫外線硬化性化合物を含有した層を熱により転写支持体を剥離した後、紫外線を照射して保護層を形成する I Dカードの製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は保護層付与材料により画像及び文字情報を記録した表面に保護層を形成したIDカード及びその保護層を形成する方法に関するもの 20 であり、更に詳しくは耐摩擦性等の耐久性を有するIDカード及び簡易な操作で表面にゴミの付着等の欠陥の少ない保護層を形成したIDカードの製造方法に関するものである。

#### [0002]

【従来の技術】近年、免許証類、身分証明証、会員証、 名刺等のIDカードが普及するようになり、特に顔写真 等の画像と各種文字情報を熱転写方式を利用して即時に 記録し、カードをその場で発行するシステムが普及して きている。熱転写方式による記録方法はコンピューター 30 に保存あるいは入力した各種情報を電子カメラ等を用い て撮影したその場で、画像情報と合わせてIDカード上 に出力し記録することが簡易な装置で可能なため、便利 であり多くの窓口での即時発行システムとして、用途の 拡大が見込まれている。しかしながら、【Dカードは】 Cカード等に代表されるが磁気記録を有している場合は その情報を読みとるために読み取り、及び書込み用磁気 ヘッドに近接させる必要があり、表面を擦る場合が多 く、これによって画像や文字情報に傷がついたり、表面 が摩耗して濃度が低下して、損なわれる恐れがある。又 40 I Dカードを提示するためにカード表面を手で触れるこ とが多く耐摩擦性や耐指紋性等の耐久性が求められる。 熱転写で形成した画像や文字情報はIDカード表面に転 写して形成するためそのまま使用すると、どうしても摩 擦、指紋等の影響を受け易い欠点を有している。この欠 点を補なうために表面にポリマーベースを熱で接着して 保護層とするラミネート方式や薄いポリマーの層を支持 体から熱転写して貼りつけ保護層とする方法が知られて いる。これらの方法はIDカードの耐摩擦性や耐指紋性 等への耐久性は付与できるが、後で再加熱等で保護層を 50

剥雕し改ざん、偽造される恐れがある。耐久性及び改ざん、偽造防止を兼ね備えた方法として表面に紫外線硬化性の化合物を溶液状態で塗布し、紫外線で硬化することにより保護層を形成する方法が知られている。この方式では保護層を剥離すると保護層が砕けたり、割れたりし転写した情報も破壊される確率が高く改ざん、偽造が困難であり、耐久性も付与できる特徴を有している。しかし、この方法の欠点は紫外線硬化性の化合物の塗布を発行場所で行なおうとすると、その場の環境により影響を受け易く温度変化や湿度の変化で液の物性が変化し、均一な塗布が難しかったり、塗布表面に泡が発生したりゴミが混入し、付着し欠陥が生じる問題があった。

#### [0003]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記 従来技術の問題点を解消し熱転写法で形成された画像及 び文字情報を有する表面に簡便かつ均一に保護層を形成し、耐摩擦性、耐指紋性等の耐久性を有し、かつ、改ざん、偽造が困難な I Dカード及びその製造法を提供することにである。

#### [0004]

【課題を解決するための手段】本発明の上記の目的は、 支持体上に硬化して樹脂になりうる紫外線硬化性化合物 を含有した層を剥離可能に設けた保護層付与材料を用 い、熱転写により画像及び文字情報を転写したカード表 面に上記層を転写し紫外線で硬化して保護層を形成した IDカードにより達成することができる。

【0005】上記IDカードは、支持体上に硬化して樹脂になりうる紫外線硬化性化合物を含有した層を剥離可能に設けた保護層付与材料を用い熱転写により画像及び文字情報を転写したカード表面に上記保護層付与材料を重ね、加熱により貼り合せた後紫外線を照射し上記層を硬化した後、支持体を剥離して保護層を形成するか、加熱により前記紫外線硬化性化合物を含有した層を熱により転写支持体を剥離した後、紫外線を照射して保護層を形成することにより製造することができる。

#### [0006]

【発明の実施の形態】以下、本発明のIDカードについて詳しく説明する。本発明のIDカードは、表面に熱転写により画像及び文字情報を記録することが可能で、支持体として紙、各種プラスチック、金属薄膜等の材料を単独又は複数を組み合せて、積層貼り合せた複合材料を用いることができる。各種プラスチックとしては、塩化ビニル樹脂、ポリエステル樹脂が広く使われている。またこれらの樹脂に着色するために各種顔料が添加されているものも使用できる。顔料は、酸化チタン、炭酸カルシウム等の白色顔料が主に用いられ、ポリマーと混練することにより、白色の支持体を形成し使用される。また、ポリマー中に気泡を発生又は混入させることにより、光の散乱を利用し白色とした支持体も用いられる。同種又は異種のポリマーを積層、貼り合せて用いる場

合、接着剤で貼り合せた積層支持体や熱で圧着した積層 支持体も用いられる。紙にポリマーを加熱ラミネート、 貼り合せた支持体やアルミニウム銅などの薄膜にした金 属とポリマーの複合支持体など様々な組み合せによる複 合材料を支持体として用いることができる。

【0007】代表的なポリマー支持体の例を示す。ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアミド、ポリカーボネート、セルロースエステル、アセチルセルロース、弗素ポリマー、ポリエーテル、ポリアセタール、ポリオレフィン、ポリイミド、ポリフェ 10 ニレンサルファイド、ポリプロピレン、ポリスルフォン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリエステル、ポリスチレン、エチレン酢酸ビニル共重合体、エチレン/ビニルアルコール共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリエーテルスルフォン、ポリアクリレート、ポリメチルメタクリレート等のプラスチックフィルム又はシートがある。

【0008】支持体表面には、画像及び文字情報を熱転 写するための受像層を設けても良いが塩化ビニルのよう に支持体そのものに転写し、受像層を特に形成しなくて 20 も良い。受像層を設ける場合は、昇華方式の熱転写で使 用される受像層に用いる材料が広く使われる。特に転写 性が良く、画像の保存性にも優れたポリマーとして、ポ リエステル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、酢酸ビニル 樹脂、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合樹脂、ポリビニル 系樹脂、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール 等のポリビニルアルコール系樹脂とアルデヒドとの反応 よりなるアセタール系樹脂が優れている。またこれらの 樹脂を複数組み合せて使用することもできる。受像層に は各種の添加物を使用することが可能で、転写時のイン 30 クシートとの熱による融着を防止するために、各種離型 剤やポリマーの硬化、架橋に用いる架橋剤や硬化剤、転 写を促進する転写促進剤、受像層に適度な可塑性を与え る可塑剤、転写画像の保存性を良化させる各種酸化防止 剤、紫外線吸収剤が広く使用できる。また転写して画像 を形成する熱転写性色素と反応して色素の移動を抑制す るために、金属キレートを形成し得る例えばニッケル化 合物等の金属のキレートや塩、あるいは染料と電気的結 合を形成し得るカチオン又はアニオン性媒染剤、ディー ルスアルダー反応をおこす、ジエン化合物又はジエノフ 40 ィル化合物等を添加しても良い。

【0009】IDカードの画像、文字情報を記録する受像層と反対側の支持体表面には、各種記入が可能なように不織布、紙等で記録用層を形成することもできる。また支持体にシリカ、炭酸カルシウム等の顔料を結着剤とともに塗布して記録を可能とする塗布層を形成しても良い。

【0010】IDカード支持体と受像層の間、維持体裏面と記録用層の間に各層毎の接着性や塗布性を改良する目的で下塗り層を設けても良い。下塗り層はゼラチン、

ポリビニルアルコール、メチルセルロース等の水溶性バインダーにシリカ炭酸カルシウム、アルミナ等を分散した水性塗布液やチタン系カップリング剤やシラン系カップリング剤を水で加水分解し、形成した無機ポリマーの水性塗布液、各種ポリマーの有機溶剤系塗布液等の塗布により形成される。

【0011】画像の記録にはサーマルヘッドにより加熱 を行ないカラー画像を転写する昇華型熱転写方式が装 置、材料が入手しやすく操作も簡便であり適している。 画像は通常Y、M、Cの3色を順に転写して重ね合せ、 カラー画像を形成する。画像は昇華性染料を結着剤で薄 い支持体の片面に保持したインクリボンを支持体の裏面 からサーマルヘッドで画像信号に応じて加熱することに より、IDカードの受像層へ熱転写され形成される。 Y、M、Cの3色のインクリボンを順に転写するが、 Y、M、Cの他に黒のインクリボンを使用しても良い。 インクリボンは異なった色を面順次に1つのリボンに連 続的に設けても良いし、1色毎に別のリボンとし、異な るサーマルヘッドで順に転写を行なうこともできる。異 なるサーマルヘッドを直列で連続させて転写を行なった 方が短時間で多数のカードを転写することかできるの で、多量のカード作製には良い方法である。

【0012】文字情報の記録には、溶融型の熱転写又は 昇華型の熱転写が好ましい。特に文字情報は濃度階調は 不要なため、溶融転写型を用いると良い。溶融転写には 黒色のインクリボンとして、主にカーボンブラックをポ リマー結着剤に分散した黒色転写層を薄膜支持体に設け た黒色インクリボンを用いる。Y、M、Cの染料を混合 して黒としたインクリボンでも良いが、色相、転写像の 安定性から、カーボンブラックが優れている。結着剤と しては通常の熱可塑性ポリマーとともにワックス類も使 用できる。

【0013】転写画像の表面には耐光性を良くするため、紫外線吸収剤を含有した保護シートを熱で転写し貼付けることが望ましい。これは熱転写画像の光劣化は主に紫外線による色素の分解のためで紫外線防止剤のフィルターによりこれを防止するためである。また紫外線便化型転写保護層を重ね合せ、紫外線硬化する際の強い紫外線から画像を保護する効果及び紫外線硬化時に保護層内で生じる硬化反応の影響で転写された色素が分解変化するのを防止する効果がある。紫外線吸収剤を含有した保護シートは、熱可塑性樹脂の結着剤中に各種の紫外線吸収剤を溶解分散して形成する。紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、桂皮酸系紫外線吸収剤、ベンジリデン系紫外線吸収剤、ベンソフェノン型紫外線吸収剤等広い範囲の紫外線吸収剤を使用することができる。

【0014】本発明の保護層付与材料の支持体としては 従来知られている支持体を使用することができる。具体 例を以下に示す。まず、ポリエチレンテレフタレート、

50

ポリエチレンナフタレート、ポリアミド、ポリカーボネ ート、セルロースエステル、アセチルセルロース、弗素 ポリマー、ポリエーテル、ポリアセタール、ポリオレフ ィン、ポリイミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリ プロピレン、ポリスルフォン、セロファン、ポリエチレ ン、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリ エステル、ポリスチレン、エチレン/酢酸ビニル共重合 体、エチレン/ビニルアルコール共重合体、アイオノマ ー、ポリビニルアセタール、ポリ塩化ビニル、ポリエー テルスルフォン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエ 10 ーテルイミド、ポリアクリレート、ポリメチルメタクリ レート等の樹脂フィルム、各種のプラスチックフィルム

【0015】上記支持体の樹脂フィルムは単独で用いて も良いし、任意の組合せによる積層体も使用できる。こ れらの支持体の厚みは、一般に2~360μmの範囲で あることが好ましく、5~100μmの範囲であること が更に好ましいが、支持体の材質によって取扱上の最適 値が異なるため、上記範囲に制限されるものではない。 また、必要に応じて剥離性を向上させる為の下塗り層を 20 付与してもよい。上記支持体のうちでは、処理温度およ び処理圧力に耐えることのできるものが好ましく、紙、 ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエステル、 ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド等のフィル ムが好ましい。なかでも、ポリエチレンテレフタレート 及びポリエチレンナフタレートのポリイミドフィルムが 特に好ましい。

またはシートが使用される。

【0016】本発明に使用出来る放射線硬化性樹脂とし てウレタン(メタ)アクリレート化合物は、分子内にウ レタン結合を有する (メタ) アクリレートで通常インシ 30 アネート化合物にジオールを反応させ、さらに(メタ) アクリル酸エステルとエステル交換反応で合成される。 種々の物が市販されており以下に、具体例をあげる。

(a) ウレタンアクリレート、ウレタンメタクリレート 例えば、東亜合成化学工業(株)の商品名でいえばアロ = y / 2M - 1100, M - 1200, M - 1210, M-1250, M-1260, M-1300, M-1310、大阪有機化学工業(株)の商品名でいえばビスコ ート812、823、832、新中村化学(株)の商品 名でいえばNKエステルU-4HA、U-108A、U 40 -122A, U-200AX, U-340AX, U-1084A、U-6HA、U-324A、UA-100等 が挙げられる。

【0017】本発明に使用できる3官能以上の紫外線硬 化性化合物は、3官能以上のアルコールの(メタ)アク リル酸エステルで種々の物が、市販されている。以下に 具体例をあげる。

(b) 3官能以上の紫外線硬化性化合物 例えば、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペン

トールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテト ラメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリ レート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、 ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタ エリスリトールテトラメタアクリレート、ジペンタエリ スリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトー ルヘキサメタクリレート、ジペンタエリスリトールペン タアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタク リレート、ペンタエリスリトールポリアクリレート、ジ ペンタエリスリトールポリアクリレート等があげられ る。またこれら3官能以上の紫外線硬化化合物は複数の

物を組み合わせて使用しても良いし、混合物であっても 良い。以下に市販のものを例示する。 【0018】東亜合成化学工業(株)の商品名でアロニ  $y \neq 7M - 309$ , M - 305, M - 309, M - 31

0, M-315, M-320, M-325, M-330、M-400、新中村化学(株)商品名でいえばNK エステル TMPT、A-TMPT、A-TMM-3、 A-TMM-3L、A-TMMT、A-9530等が挙

げられる。

【0019】本発明の放射線硬化性組成物中には光反応 開始剤を用いることが出来る。光重合開始剤の例として は、ベンゾフェノン類、アセトフェノン類(ジクロロア セトフェノン、トリクロロアセトフェノン等)、ベンゾ イン類、チオキサントン類、ミヒラーケトン、ベンジ ル、ベンゾインアルキルエーテル、ベンジルジメチルケ タール、テトラメチルチウラムモノサルファイド、アゾ 化合物等を挙げることができる。これらの詳細について は「紫外線硬化システム」(1989年、総合技術セン ター) 第63頁~第147頁等に記載されている。この ような重合開始剤の含有量は、紫外線硬化性化合物10 0重量部あたり0.5~30重量部が好ましく、特に2 ~20重量部が好ましい。紫外線硬化性化合物100重 量部あたり0.5重量部未満の場合は紫外線を照射した ときに硬化速度が極端に遅くなる等の理由で好ましくな

【0020】本発明の保護層付与材料の紫外線硬化性化 合物組成物はバインダーを含んでいてもよい。バインダ ーとしては紫外線硬化性化合物組成物と相溶しても非相 溶でもよく、一般に膜を形成しうる種々の樹脂を用いる ことができる。好ましくは、被保護層付与材料と接着性 の良好な樹脂を用いる。バインダーと紫外線硬化性化合 物組成物とを適当な溶剤中に溶解または分散させて塗工 液を調製し、前記した支持体の一方の面に、例えば約2 ~100 μ m、好ましくは5~40 μ m の乾燥膜厚にな る塗布量で塗布乾燥して保護層を形成することによって 得られる。このようなバインダー樹脂は、例えは紫外線 硬化性化合物100重量部当たり約20~600重量部 の割合で使用するのが好ましい。本発明において、上記 タエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリ 50 の紫外線硬化性化合物組成物およびバインダー樹脂を溶

解または分散するための溶剤としては、従来公知の溶剤 が自由に使用できる。

【0021】又、上記バインダー樹脂としては、このよ うな目的に従来公知であるバインダー樹脂のいずれも使 用することができ、通常耐熱性が高いものが選択され る。例えば、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、 エポキシ系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリアクリル系 樹脂(例えばポリメチルメタクリレート、ポリアクリル アミド、ポリスチレン-2-アクリロニトリル)、ポリ ビニルピロリドンを始めとするビニル系樹脂、ポリ塩化 10 ビニル系樹脂(例えは塩化ビニルー酢酸ビニル共重合 体)、ポリカーボネート系樹脂、ポリスチレン、ポリフ エニレンオキサイド、セルロース系樹脂(例えばメチル セルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセル ロース、セルロースアセテート水素フタレート、酢酸セ ルロース、セルロースアセテートプロピオネート、セル ロースアセテートブチレート、セルローストリアセテー ト)、ポリビニルアルコール系樹脂(例えばポリビニル アルコール、ポリビニルブチラールなどの部分ケン化ポ リビニルアルコール)、石油系樹脂、ロジン誘導体、ク 20 マロン-インデン樹脂、テルペン系樹脂、ポリオレフィ ン系樹脂(例えばポリエチレン、ポリプロピレン)など が用いられる。ポリビニルアルコール系樹脂としては、 ポリ酢酸ビニルをケン化し、ポリビニルアルコールと し、これにブチルアルデヒドを反応させて合成される。 市販品として、電気化学工業(株)製、積水化学(株) 製等のものが知られている。本発明に用いるポリビニル ブチラールとしては、ポリビニルブチラール含有量が7 0 重量%以上、平均重合度500以上のものが好まし く、更に好ましくは平均重合度1000以上である。市 30 販の商品としては電気化学工業(株)製デンカブチラー  $\mu$ 3000-1, 4000-2, 5000A, 6000 C、積水化学(株)製エスレックBL-1、BL-2、 BL-3, BL-S, BX-L, BM-1, BM-2, BM-5, BM-S, BH-3, BX-1, BX-7%優れている。

【0022】上記のような合成樹脂に加えて、これらの 混合物あるいは共重合体等も使用できる。具体的な共重 合体としては、ポリ酢酸ビニルーポリ塩化ビニル共重合 樹脂を挙げることができる。また、アクリル樹脂やメタ クリル樹脂も挙げられる。アクリル樹脂としては、市販 の商品名では、三菱レイヨン(株)製ダイヤナールSE -5437, SE-5102, SE-5377, SE-5649, SE-5466, SE-5482, HR-1 69, 124, HR-1127, HR-116, HR-113, HR-148, HR-131, HR-470, HR-634, HR-606, HR-607, LR-1 065, 574, 143, 396, 637, 162, 4 69, 216, BR-50, BR-52, BR-60, BR-64、BR-73、BR-75、BR-77、B 50 樹脂に対しては特にイソシアネート系の硬膜剤の使用が

R = 79, BR = 80, BR = 83, BR = 85, BR-87、BR-88、BR-90、BR-93、BR-95, BR-100, BR-101, BR-102, B R-105, BR-106, BR-107, BR-108, BR-112, BR-113, BR-115, BR -116、BR-117、BR-118等を挙げること ができる。

8

【0023】本発明の保護層付与材料を構成するバイン ダーとしては、昇華型記録を行なうIDカードの受像層 に用いたバインダーと構造及び/又は組成の似たバイン ダーを使用するのが好ましい。具体的にはIDカードの 受像層のバインダーがポリエステル系、ポリビニルアル コール系、ポリカーボネート系、ポリアクリル系等の場 合は、本発明の保護層付与材料のバインダーも、ポリエ ステル系、ポリビニルアルコール系、ポリカーボネート 系、ポリアクリル系等が好ましく、本発明の保護層付与 材料の紫外線硬化性化合物としては、ラジカル重合の場 合、ウレタンアクリレート系、アクリル系、メタクリル 系等が好ましい。

【0024】本発明の剥離可能に設けた放射線硬化性化 合物を含有する硬化性保護層は2層以上の層で構成して もよい。その場合、支持体に近い方の層は保護層を形成 した時には最外層になるので、ガラス転位点の高い合成 樹脂を用いたり、マット剤や硬膜剤等を用いて膜面が傷 つきにくい構成にすることが望ましい。また、支持体に 近い方の層には剥離層を設けてもよい。剥離層として は、硬化性保護層の構成に従い、任意の材料を剥離可能 に設けることができる。支持体に遠い方の層はガラス転 位点のより低い合成樹脂を用いたり、高沸点有機溶剤及 び/またはマット剤の使用量を必要最小限にするかもし くは使用しないで保護層を付与したい材料との接着性を 向上する構成にして、その上に硬化性保護層を保護し、 保護層の付与時には剥離してしまうフィルムを設け、表 面のベタツキ、他の物質との接着、自他の材料とのブロ ッキング等の故障を防止する構成にしてもよい。また、 支持体に遠い方の層はガラス転位点のより高い合成樹脂 を用いたり、高沸点有機溶剤及び/またはマット剤の使 用量を必要最小限にするかもしくは使用しないで保護層 を付与したい材料との接着性を低下しない範囲で表面の ベタツキ、他の物質との接着、自他の材料とのブロッキ ング等の故障を防止する最適点を設計した構成とするこ とが望ましい。また、放射線硬化性化合物の硬さや、相 対する保護層を付与したい材料との接着性を向上させる ために、含有量を変えた構成にするのが好ましい。

【0025】本発明の用いる放射線硬化性化合物を含有 する硬化性保護層は硬膜剤によって硬化されていてもよ い。有機溶剤系のポリマーを硬化する場合には、特開昭 61-199997号、同58-215398号各公報 等に記載されている硬膜剤が使用できる。ポリエステル 好ましい。

【0026】本発明における放射線硬化性化合物組成物 中には酸化防止剤、帯電防止剤、分散剤、安定剤、顔 料、滑剤、マット剤等の各種の添加剤を適宜組み合わせ て加えることができる。放射線硬化性化合物組成物中に は、硬化を阻害しても実用上差し支えのない範囲で褪色 防止剤を用いてもよい。褪色防止剤としては、例えば酸 化防止剤、紫外線吸収剤、あるいはある種の金属錯体が ある。酸化防止剤としては、例えばクロマン系化合物、 クマラン系化合物、フェノール系化合物 (例えばヒンダ 10 ードフェノール類)、ハイドロキノン誘導体、ヒンダー ドアミン誘導体、スピロインダン系化合物がある。ま た、特開昭61-159644号公報記載の化合物も有 効である。

【0027】紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾー ル系化合物 (米国特許第3, 533, 794号明細書 等)、4ーチアゾリドン系化合物(米国特許第3,35 2,681号明細書等)、ベンゾフェノン系化合物(特 開昭56-2784号公報等)、その他の特開昭54-48535号、同62-136641号、同61-88 256号各公報等に記載の化合物がある。また、特開昭 62-260152号公報記載の紫外線吸収性ポリマー も有効である。金属錯体としては、米国特許第4,24 1, 155号明細書、同第4, 245, 018号明細書 第3~36欄、同第4,254,195号明細書第3~ 8欄、特開昭62-174741号、同61-8825 6号公報 (27) ~ (29) ページ、特開平1-755 68号、特開昭63-199248各公報号等に記載さ れている化合物がある。

5272号公報(125)~(137)ページに記載さ れている。これらの褪色防止剤や紫外線吸収材は、保護 層付与材料の放射線硬化性化合物組成物中、硬化を阻害 しないように予め保護層付与材料より、保護層が付与さ れる前に被保護層付与材料に含有させておいてもよい し、褪色防止剤供与材料等から転写させる等の方法で外 部から被保護層付与材料に供給するようにしてもよい。 上記の酸化防止剤、紫外線吸収剤、金属錯体はこれら同 士を組み合わせて使用してもよい。

【0029】保護層付与材料の放射線硬化性化合物組成 40 物中の構成層には塗布助剤、剥離性改良、スベリ性改 良、帯電防止、現像促進等の目的で種々の界面活性剤を 使用することができる。非イオン性界面活性剤、アニオ ン性界面活性剤、両性界面活性剤、カチオン性界面活性 剤を用いることができる。これらの具体例は特開昭62 -173463号、同62-183457号各公報等に 記載されている。また、離型剤、褪色防止剤、紫外線吸 収剤、蛍光増白剤、その他の疎水性化合物を水溶性バイ ンダー中に分散する際には、分散助剤として界面活性剤 を用いるのが好ましい。この目的のためには、上記の界 50 る。この拡散防止層を構成するバインダーとしては、水

面活性剤の他に、特開昭59-157636号公報の3 7~38ページに記載の界面活性剤が特に好ましく用い られる。

10

【0030】保護層付与材料にはマット剤を用いること ができる。マット剤としては二酸化ケイ素、ポリオレフ ィンまたはポリメタクリレート等の特開昭61-882 56号(29) 頁記載の化合物の他に、ベンゾグアナミ ン樹脂ビーズ、ポリカーボネート樹脂ビーズ、AS樹脂 ビーズ等の特開昭63-274944号、同63-27 4952号各公報記載の化合物がある。

【0031】保護層付与材料には、スベリ性改良、帯電 防止、剥離性改良等の目的で有機フルオロ化合物を含ま せてもよい。有機フルオロ化合物の代表例としては、特 公昭57-9053号公報第8~17欄、特開昭61-20944号、同62-135826号各公報等に記載 されているフッ素系界面活性剤、またはフッ素油等のオ イル状フッ素系化合物もしくは四フッ化エチレン樹脂等 の固体状フッ素化合物樹脂などの疎水性フッ素化合物が 挙げられる。

【0032】本発明において、保護層付与材料には保護 層の支持体に近い層及び/または剥離層中に離型剤を含 有させてもよい。離型剤としては、ポリエチレンワック ス、アミドワックス、シリコン系樹脂の微粉末、フッ素 系樹脂の微粉末等の固形あるいはワックス状物質:フッ 素系、リン酸エステル系等の界面活性剤:パラフィン 系、シリコーン系、フッ素系のオイル類等、従来公知の 離型剤がいずれも使用できる。シリコーンオイルとして は、無変性のもの以外にカルボキシ変性、アミノ変性、 エポキシ変性、ポリエーテル変性、アルキル変性等の変 【0028】有用な褪色防止剤の例は特開昭62-21 30 性シリコーンオイルを単独あるいは2種以上併用して用 いることができる。その例としては、信越シリコーン (株) 発行の「変性シリコーンオイル」技術資料の6~ 18 B 頁に記載の各種変性シリコーンオイルを挙げるこ とができる。有機溶剤系のバインダー中に用いる場合 は、このバインダーの架橋剤と反応しうる基(例えばイ ソシアネートと反応しうる基)を有するアミノ変性シリ コーンオイルが、また水溶性バインダー中に乳化分散し て用いる場合は、カルボキシ変性シリコーンオイル (例 えば信越シリコーン(株)製:商品名X-22-371 0) あるいはエポキシ変性シリコーンオイル (例えば信 越シリコーン (株) 製:商品名KF-100T) が有効 である。

> 【0033】本発明において保護層付与材料は、支持体 や保護層、剥離層、接着層等の各層間に中間層を有して もよい。中間層は構成する材質により、クッション層、 色素等の拡散防止層のいずれか又はこれらの2つ以上の 機能を備えた層であり、場合によっては接着剤の役目も 兼ねている。色素等の拡散防止層は、特に熱移行性色素 が支持体に拡散するのを防止する役目を果たすものであ

\*た雰囲気中で照射することが好ましい。

溶性でも有機溶剤可溶性でもよいが、水溶性のバインダ 一が好ましく、その例としては前述の保護層付与材料の バインダー、またはゼラチン等が好ましい。

【0034】本発明において、保護層付与材料を構成す る保護層、クッション層、拡散防止層、接着層等には、 シリカ、クレー、タルク、ケイソウ土、炭酸カルシウ ム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ケイ酸アルミニウ ム、合成ゼオライト、酸化亜鉛、リトボン、酸化チタ ン、アルミナ等の微粉末を含有させてもよい。

【0035】本発明の保護層付与材料の保護層の支持体 10 への塗布するは、保護層形成用塗工液を、ダブルロール コータ、スリットコータ、エアナイフコータ、ワイヤー バーコータ、スライドホッパー、スプレーコーティン グ、ブレードコータ、ドクターコータ、スクイズコー タ、コンマコーター、リバースロールコータ、トランス ファーロールコータ、エクストロージョンコータ、カー テンコータ、ダイコータ、グラビアロールによる塗工 法、押し出し塗布法、ロール塗布法等の公知の方法を用 いて塗布することができる。

【0036】本発明の被保護層付与材料と保護層付与材 20 料を重ね合わせる方法としては、熱及び/又は圧力を用 いる。熱及び/又は圧力は、一般の熱ヒートローラー、 ラミネーター、ホットスタンプ、電熱板、サーマルヘッ ド、レーザー等を用いることができる。

【0037】本発明の硬化性保護層の硬化方法につい て、以下に一般的な例を挙げるが、これに限定されるも のではない。電子線照射を用いる場合は、透過力、硬化 力の面から加速電圧が100~1000KVであり、よ り好ましくは100~300KVの電子線加速器を用 い、ワンパスの吸収線量が $0.5\sim20$ Mradになる30 被保護層付与材料の作製: $R-1\sim R-6$ ようにすることが好ましい。加速電圧、あるいは電子線 照射量がこの範囲より低いと電子線の透過力が低過ぎて 支持体の内部まで十分な硬化が行われず、またこの範囲 より大き過ぎるとエネルギー効率が悪化するばかりでな く、支持体の強度低下や樹脂、添加剤の分解等品質上好 ましくない影響が現れる。電子線加速器としては、例え ば、エレクトロカーテンシステム、スキャンニングタイ プ、ダブルスキャンニングタイプ等のいずれでもよい。 なお、電子線照射に際しては酸素濃度が高いと電子線硬 化樹脂の硬化が妨げられるため、窒素、ヘリウム、二酸 40 与材料(1)を作成した。 化炭素等の不活性ガスによる置換を行い、酸素濃度を 6 ○ ○ p p m以下、好ましくは4 0 0 p p m以下に抑制し\*

【0038】紫外線照射の場合は、80W/cm以上の ランプを用いることが好ましい。例えば、低圧水銀灯、 中圧水銀灯、高圧水銀灯、メタルハライドランプ等があ り、オゾン発生の少ないオゾンレスタイプもある。

12

【0039】前述したレーザー光として、例えば、アル ゴンやクリプトンのようなイオンガスレーザー、銅、金 及びカドミウムのような金属蒸気レーザー、ルビーやY AGのような固体レーザー、または750~870nm の赤外域で放出するガリウムーヒ素のような半導体レー ザー等のレーザーが使用できる。しかしながら実際的に は、小型、低コスト、安定性、信頼性、耐久性及び変調 の容易さの点で半導体レーザーが有効である。レーザー を用いるシステムでは、保護層付与材料はレーザー光を 強く吸収する材料を含有することが好ましい。熱転写色 素供与材料にレーザー光を照射すると、この吸収性材料 が光エネルギーを熱エネルギーに変換し、すぐ近くの放 射線硬化性化合物にその熱を伝達し、硬化される温度ま で加熱される。この吸収性材料は放射線硬化性化合物の 被保護層付与材料との接着面に層を成して存在し、及び /または放射線硬化性化合物と混合される。レーザービ ームは保護層付与面の形状を表す電気信号で変調され、 必要ある領域の保護層のみが加熱、硬化されて保護層を 形成する。

#### [0040]

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を更に詳しく説 明するが、発明の主旨を越えない限り、以下の具体例に 限定されるものではない。

(実施例)

### <u>熱転写色素供与材料(1)の作成</u>

片面に熱硬化アクリル樹脂からなる耐熱滑性層を設けた 厚さ6μm、幅50mmのポリエステルフィルムを支持 体とし、この支持体の耐熱滑性層を設けた側と反対側の 面に、墨版用グラビアインクにて10mm長の検知マー クと下記組成の色素供与層形成用インク組成物におい て、昇華型熱転写用色素とバインダー樹脂を表1に示し たように種々変えて、乾燥後の塗布量が1.2g/m² となるように長さ100mmで面順次に塗布して色素供

#### 【0041】熱転写色素供与層塗布用インク組成物

<u>イエロー層用インク組成物</u>		
色素(下記化合物1)	2.	7 (g)
色素(下記化合物2)	0.	3 (g)
ポリビニルブチラール(デンカブチラール5000A		
電気化学工業製商品名)	3	(g)
シリコーンオイル(信越化学製商品名KF-857)	0.	05 m l
トルエン	5 0	m l
メチルエチルケトン	5 0	m l

ポリイソシアネート(武田薬品製商品名タケネート

 $0.05 \, m \, l$ 

0.05 ml

14

D110N)

[0042]

化合物 1

化合物2

[0043]

#### マゼンタ層用インク組成物

色素(下記化合物3) 1.8 (g) 色素(下記化合物4) 1.2 (g) ポリビニルブチラール (デンカブチラール5000A 電気化学工業製) 3 (g) シリコーンオイル (信越化学製商品名KF-96) 0.05mlトルエン 5 0 m l メチルエチルケトン 5 0 m l

ポリイソシアネート (武田薬品製タケネートD110N)

[0044]

#### **%**[0045]

【化2】

\*

# <u>シアン層用インク組成物</u>

色素(下記化合物5)

1.8 (g)

色素(下記化合物6)

16 1. 2 (g)

ポリビニルブチラール (デンカブチラール5000A

電気化学工業製)

(g)

シリコーンオイル (信越化学製KF-96)

 $0.05 \, \text{m} \, \text{l}$ 

トルエン

5.0 m l

メチルエチルケトン

5 0 m l

ポリイソシアネート(武田薬品製タケネートD110N)

0.05 m l

[0046]

【化3】

$$0 \xrightarrow{NHCO} N \xrightarrow{N} N \xrightarrow{C_3H_7(n)} C_3H_7(n)$$

### \*【0047】 色素受像材料 R-1の作成

厚さ760μの積層型塩化ビニルカード上に下記組成の 10 色素受像層塗布液組成物をワイヤーバーコーティング法 により乾燥後の厚さが 8 μmとなるように塗布して熱転 写色素受像材料R-1を作製した。サンプルサイズは8 5mm×54mmにカットした。

[0048]

20

化合物 5

$$0 \xrightarrow[C_{1}]{0}$$

$$0 \xrightarrow[C_{2}H_{5}]{0}$$

$$0 \xrightarrow[C_{2}H_{5}]{0}$$

### 化合物 6

色素受像材料塗布用組成物 ポリエステル樹脂 (TP220:商品名、日本合成化学製)

100g

シリコーンオイル (KF-857:商品名、信越化学製)

ポリイソシアネート (KP-90-商品名、大日本インキ製)

0.1g

メチルエチルケトン

\_\_10\_g 400ml

トルエン

100ml

【0049】 色素受像材料 R - 2の作成

※組成にかえて、色素受像材料R-1と同様にして作製し

色素受像材料R-1の色素受像材料塗布用組成物を下記※

#### 色素受像材料塗布用組成物

ポリビニルブラチール樹脂

(エスレックBLS:商品名、積水化学工業製)

100g

ポリイソシアネート (KP90:商品名、大日本インキ製)

10 g

メチルエチルケトン

400ml

トルエン

100ml

#### 【0050】色素受像材料R-3の作成

厚み760μの積層型白色ポリエチレンテレフタレート カード上に色素受像材料R-1と同じ色素受像層途布液 組成物をワイヤーバーコーティング法により乾燥後の厚 さが8μmとなるように塗布して熱転写色素受像材料 (R-3) を作製した。サンプルサイズは85mm×5 4mmにカットした。

## 【0051】 色素受像材料 R-4の作成

厚み760μの積層型白色ポリエチレンテレフタレート

組成物をワイヤーバーコーティング法により乾燥後の厚 さが8μmとなるように塗布して熱転写色素受像材料R - 4 を作製した。サンプルサイズは85mm×54mm にカットした。

# 【0052】<u>色素受像材料R-5の作成</u>

厚み760μの積層型塩化ビニルカードを85mm×5 4mmにカットし受像材料R-5を作成した。

#### 【0053】色素受像材料R-6の作成

厚み730μの積層型PETの表面に280℃で溶融押 カード上に色素受像材料Rー2と同じ色素受像層塗布液 50 出し式ラミネーターでPETを30μ厚にラミネート

し、合計厚み $760\mu$ のPETの板を作成し、85mm×54mmにカットし、受像材料R-6を作成した。

【0054】上記のようにして得られた色素供与材料

(1) と色素受像材料R-1~R-6を各々色素供与層と受像層が接するように重ね合わせて、熱転写色素供与材料の支持体側から、サーマルヘッドを用い、出力0.3W/ドット、ドット密度12ドット/mmの条件でパルス巾を2~15msec、で階段的に変化させて顔写真像を印字して、被保護層付与材料R-1~R-6を形\*

#### 保護層付与層塗布用組成物

バインダー樹脂(表1中に記載) 放射線硬化性化合物(表1中に記載) 放射線硬化性化合物(表1中に記載) 反応開始剤(イルガキュア651) メチルエチルケトン トルエン

[0056]

\*成した。

【0055】保護層付与材料の作成: $P-1\sim P-8$  厚み $100\mu$  mの透明ポリエチレンテレフタレートフィルム上に下記組成の保護層付与層塗布液組成物をワイヤーバーコーティング法により乾燥後の厚さが  $22\mu$  mとなるように塗布して保護層付与材料  $P-1\sim P-8$  を作製した。サンプルサイズは $100\,\mathrm{mm}\times60\,\mathrm{mm}$ にカットした。

x g
y 1 g
y 2 g
4 g
4 0 0 m l
1 0 0 m l

【表1】

						,
保護圈 付与材料	バインダー樹脂	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	紫外線硬化性化合物(1) ウレタンアクリレート	添加量 7,1(8)	紫外線硬化性化合物(II) 多官能アクリレート	录 (8) y 2(8)
P - 1	アクリル樹脂 (ダイヤナー ルBR87、三菱レイヨン製)	& <del>**</del>	ゥレタンアクリレート ( U-GHA、新中村化学製)	2.4	ジペンタエリスリトールペンタ& ヘキサアクリレート(AB230、新中村化学製)	9 1
	ブチラール樹脂(エスレック BLS、積水化学製)	1 2				
P - 2		1 2	"	5	トリメチロールプロパントリメタアク リレート(新中村化学製)	1 6
ام ا ا	*	1 2 2	"	2 4	ペンタエリスリトールトリアクリレート (新中村化学製)	9
G' ::		∞ c <sub>3</sub>	"	6	ペンクエリスリトールテトラアクリレート (新中村化学製)	1 8
P - 5		4 T T 2 S S S S S S S S S S S S S S S S S	- ウレタンアクリレート (U-324A、新中村化学製)	20	ジベンタエリスリトールベンタ& ヘキサアクリレート(A9530)	61
P - 6		1 2 3 8 8	ı	2 0	トリメチロールプロペントリメタアクリレート	3 0
P - 7	*	1 2	"	2 0	ペンタエリスリトールトリアクリレート	2 0
8 1 8	:	2 00	"	0 2	ペンタエリスリトールトリアクリレート	2 0

【0057】作製した保護層付与材料P-1~P-8と被保護層付与材料R-1~R-6を保護層を付与する面と保護層を170℃、9kg重/m²、1mm/秒のラミネーターを通して重ね合わせ、保護層付与材料の支持体を剥離し、その後、50mmの距離から400Wの水銀灯を用いて、5秒間照射した。また、上記の組合せのうち、任意の保護層付与材料と被保護層付与材料を保護層を付与する面と保護層を同じラミネーターを通して重ね合わせ、その後、同じ水銀灯を用いて5秒間照射した

れた材料を下記表2に示した。

【0058】この時得られた試料について保護層の剥離性を目視で確認した。完全に転写し容易に剥離できるものを○、一部がはがれたり付着面が浮いているもの△、転写が不充分なものや容易に付着面からはがれたり取れるものを×とした。各材料による結果は表2に示す。

22

5 mm/秒の条件で表面硬さ試験機を用いて試験し、目 視にて確認した。全く傷の付かなかったものを○、細い こすった跡の残る程度のもの△、傷がつき、ささくれ立 ったり粉が付くもの×とした。結果は下記表 2 に示し た。

【0060】得られた試料をカードの長辺の中央部を中心にし、短辺に平行に+90°から-90°にカードを\*

\*折りまげもどす操作を5回くり返す。この時保護層表面の折り曲げ部周辺を目視で観察し、変化のないもの○、 ヒビや割れが生じているもの×と評価した。

【0061】比較のために紫外線硬化性の塗布液をワイヤーバーで膜厚25μとなるように塗布した後、上記硬化条件で紫外線を照射して硬化した。

#### 紫外線硬化性の塗布液の組成

ウレタンアクリレート (U-6HA)40gジペンタエリスリトールペンタ&ヘキサアクリレート (A9530) 40g重合開始剤(イルガキュア651)メチルエテルケトン10g

【0062】この時得られた試料について表面の状態を 目視で観察した。均一な表面であるものを○、一部に泡 やスジ、付着物のあるものを△、さらにこれらの欠陥が 多いものを×と判定した。各材料での結果を表2に示 す。

[0063]

【表2】

### 表 2 試験結果

試料	保護層	被保護層	表面形状	剝離性	耐摩	耐折	備考
No.	付与材料	付与材料			接性	曲げ作	
1	P - 1	R - 1	0	0	0	0	本発明
2	P - 2	<i>"</i>	0	0	0	0	"
3	P - 3	"	0	0	0	0	"
4	P - 4	"	0	0	0	0	"
5	P - 5	"	0	0	0	0	"
6	P - 6	"	0	0	0	0	"
7	P - 7	<u>"</u>	o	0	0	0_	"
8	P - 8	"	0	0	0	0	"
9	硬化液塗布	"	スリ& ゴ:×	0	0	Δ	比較例
1 0	P - 1	R - 2	0	0	0	0_	本発明
1 1	P - 2	"	0	0		0_	"
1 2	P - 3		0	0	0_	0	"
1 3	P - 4	,	0	0	0	0	"
1 4	硬化液塗布	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	×ゴミ泡		0_	Δ	比較例
1 5	"	R - 3	$\Delta \vec{\exists}$	O	0_	Δ	,,
1 6	P - 5	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	0	()	0_	0	本発明
1 7	P - 6	"	0	O	0_	0	"
1 8	P - 7	"	0	()	<u></u>	0	"
1 9	P - 8	. "	0	()		0	"
2 0	P - 1	R - 4	0_	()	<u></u>	0	
2 1	P - 2	"	0	()	C'_	0	. "
2 2	P - 3		0	0.		0	
2 3	P - 4	"	0	0.	C	0	
2 4	P - 5	R - 5			1-0-	0	" -
2 5	P - 6		0	0		0	"
2 6	P - 7	"	0	<u> </u>		O.	
2 7	P - 8	"	0	<u> </u>	()		"
2 8	P - 1	R-6	0		()	0	
2 9	P - 2	]	0	0	()	0	
3 0	P - 3	"	0	0		0	
3 1	P - 4	"	0			0	"
3 2	硬化液塗布	R - 5	×ゴ;	0	()	Δ	比較例
3 3	"	R - 6	×ゴミ		· ()		比較例

### [0064]

【発明の効果】本発明の保護層付与材料を用いると、簡単な操作でIDカード等の画像等を転写した被保護層付与材料に保護層を付与でき、また保護層を付与されたI

Dカード等は表面にスジや泡、ゴミ付着等の欠陥のない、耐摩擦性、耐折れ性、及び画像保存性、耐改ざん性に優れるという特性を付与することができる。

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

09-156241

(43) Date of publication of application: 17.06.1997

(51)Int.Cl.

B41M 5/40 B32B 27/00 B32B 27/16 B41M 7/00 B42D 15/10

(21)Application number: 07-317904

(71)Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing:

06.12.1995

(72)Inventor: USUI HIDEO

# (54) ID CARD USING PROTECTIVE LAYER IMPARTING MATERIAL AND PRODUCTION THEREOF (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ID card having a protective layer simply and uniformly formed on its surface having an image or character data formed by a thermal transfer method, having friction resistance, fingerprint resistance and durability and difficult to alter and forge.

SOLUTION: A layer containing an ultraviolet curable compd. becoming a resin by curing is provided on a support in a releasable manner by using a transfer type protective layer imparting material and transferred to the surface to which an image or character data is transferred by a thermal transfer method of a card a cured by ultraviolet rays to form a protective layer. The transfer type protective layer imparting material is used to be thermally transferred to form a layer which is, in turn, cured by ultraviolet rays. Or, after the lay is cured by ultraviolet rays, the support is peeled to form the protective layer.

### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

#### **CLAIMS**

[Claim(s)]

[Claim 1] The ID card which imprinted the above-mentioned layer to the card face which imprinted a picture and alphabetic information by hot printing using the protective-layer grant material which prepared the layer containing t ultraviolet-rays hardenability compound which hardens on a base material and may become a resin possible [exfoliation], hardened by ultraviolet rays, and formed the protective layer.

[Claim 2] The above-mentioned protective-layer grant material is put on the card face which imprinted a picture and alphabetic information by hot printing using the protective-layer grant material which prepared the layer containing t ultraviolet-rays hardenability compound which hardens on a base material and may become a resin possible [exfoliation]. The manufacture method of the ID card which irradiates ultraviolet rays and forms a protective layer after exfoliating an imprint base material with heat in the layer which exfoliated the base material, and formed the protective layer, or contained the aforementioned ultraviolet-rays hardenability compound by heating after having irradiated ultraviolet rays after sticking by heating, and hardening the above-mentioned layer.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

#### DETAILED DESCRIPTION

# [Detailed Description of the Invention] [0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the manufacture method of the ID card whic formed the protective layer with few defects, such as adhesion of dust, in the front face by the ID card and simple operation of having endurance, such as abrasion resistance, in more detail about the method of forming the ID card i which the protective layer was formed on the front face which recorded a picture and alphabetic information by protective-layer grant material, and its protective layer. [0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, ID cards, such as licenses, an identification certificate, a membership card, and a card, come to spread, especially, the picture and the various alphabetic information of a photograph of hi face etc. are immediately recorded using a hot printing method, and the system which publishes a card on that spot is spreading. The record method by the hot printing method is the spot which photoed the various information saved or inputted into the computer using the electronic camera etc., it is eye a possible hatchet and convenience with simple equipment to output and record on an ID card together with image information, and expansion of a use is expected a an instant issue system in many windows. However, it is necessary to read an ID card and in order to read the information, when it has magnetic recording, although represented by the IC card etc., and it is necessary to make it approach the magnetic head for writing, and it grinds a front face in many cases, and a blemish is sufficient for a picture or alphabetic information just with this, a front face is worn out, and it has a possibility that concentration ma fall and may be spoiled. Moreover, in order to show an ID card, endurance, such as abrasion resistance and fingerpri proof nature, is searched for touching a card face in many cases by hand. If the picture and alphabetic information which were formed by hot printing are used as it is in order to imprint and form them in ID card face, they have the fault which is surely easy to be influenced of friction, a fingerprint, etc. this fault -- \*\*\*\*\* -- the method of carrying out hot printing of the layer of the lamination method which pastes up the polymer base on a front face with heat, an made into a protective layer, or thin polymer, sticking it on a sake from a base material, and making it into a protecti layer is learned Although these methods can give the endurance to the abrasion resistance of an ID card, fingerprintproof nature, etc., there is a possibility of exfoliating and forging [ alter and ] a protective layer by reheating etc. late The compound of ultraviolet-rays hardenability is applied to a front face in the state of a solution as a method of hav endurance and an alteration, and forged prevention, and the method of forming a protective layer is learned by hardening by ultraviolet rays. The probability that the information to which the protective layer broke, or broke and imprinted the protective layer when it exfoliated will also be destroyed by this method is high, and an alteration and forgery are difficult and have the feature which can also give endurance. However, when it was going to apply the compound of ultraviolet-rays hardenability in the issue place, the physical properties of liquid changed by the temperature change or change of humidity that it is easy to be influenced according to environment on that occasion, the uniform application was difficult, the bubble was generated on the application front face, and the fault of this method had the problem which dust mixes and adheres and a defect produces.

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is that form a protective layer in the front f which has the picture and alphabetic information which canceled the trouble of the above-mentioned conventional technology and were formed by the hot printing method simple and uniformly, and have endurance, such as abrasion resistance and fingerprint-proof nature, and an alteration and forgery offer a difficult ID card and its manufacturing method.

[0004]

[Means for Solving the Problem] The ID card which imprinted the above-mentioned layer to the card face which imprinted a picture and alphabetic information by hot printing, hardened to it by ultraviolet rays, and formed the protective layer in it can attain the above-mentioned purpose of this invention using the protective-layer grant materi which prepared the layer containing the ultraviolet-rays hardenability compound which hardens on a base material an may become a resin possible [ablation].

[0005] The above-mentioned protective-layer grant material is put on the card face which imprinted a picture and alphabetic information by hot printing using the protective-layer grant material which prepared the layer containing t ultraviolet-rays hardenability compound which hardens the above-mentioned ID card on a base material, and may become a resin possible [ablation]. After exfoliating an imprint base material with heat in the layer which exfoliated the base material, and formed the protective layer, or contained the aforementioned ultraviolet-rays hardenability compound by heating after having irradiated ultraviolet rays after sticking by heating, and hardening the above-mentioned layer, it can manufacture by irradiating ultraviolet rays and forming a protective layer.

[Embodiments of the Invention] Hereafter, the ID card of this invention is explained in detail. The ID card of this invention can record a picture and alphabetic information on a front face by hot printing, and laminating lamination \*\*\*\*\*\*\*\*\*\* can be used for it for material, such as paper, various plastics, and a metal thin film, combining independent or plurality as a base material. As various plastics, vinyl chloride resin and polyester resin are used wide Moreover, in order to color these resins, that by which various pigments are added can also be used. When white pigments, such as titanium oxide and a calcium carbonate, are mainly used and knead with polymer, a pigment form white base material and is used. Moreover, the base material which used dispersion of light and was made white is al used by making a foam generate or mix into polymer. The laminating base material which stuck a homotypic or polymer of a different kind by pressure with the laminating base material stuck with adhesives or heat when sticking and using, a laminating and is also used. The composite material by various combination, such as a compound base material of a metal and polymer made into thin films which heating-laminate polymer on paper and stuck it on it, suc as a base material and aluminum copper, can be used as a base material.

[0007] The example of a typical polymer base material is shown. A polyethylene terephthalate,

polyethylenenaphthalate, a polyamide, A polycarbonate, a cellulose ester, an acetyl cellulose, fluorine polymer, A polyether, a polyacetal, a polyolefine, a polyimide, polyphenylene sulfide, Polypropylene, a polysulfone, polyethylen a polyvinylidene chloride, There are plastic film or sheets, such as polyvinyl alcohol, polyester, polystyrene, an ethylene-vinyl acetate copolymer, ethylene / vinyl alcohol copolymer, a polyvinyl chloride, a polyether sulfone, a polyacrylate, and a polymethylmethacrylate.

[0008] Although the television layer for carrying out hot printing of a picture and the alphabetic information may be prepared, it is not necessary to imprint to the base material itself like a vinyl chloride, and it is not necessary to form especially a television layer in a support surface. When preparing a television layer, the material used for the televisi layer used by the hot printing of a sublimation method is used widely. Especially imprint nature is good and the acet system resin which consists of a reaction of polyvinyl alcohol system resins, such as a polyester system resin, polycarbonate resin, a vinyl acetate resin, a vinyl chloride-vinyl acetate copolymerization resin, a polyvinyl system resin, a polyvinyl acetal, and a polyvinyl butyral, and an aldehyde is excellent as polymer excellent also in the shelf l of a picture. Moreover, it can also be used, combining these resins two or more. It is possible to use various kinds of additives for a television layer, and in order to prevent weld by heat with the ink sheet at the time of an imprint, the cross linking agent and curing agent which are used for hardening of various release agents or polymer and bridge formation, the imprint accelerator which promotes an imprint, the plasticizer which gives plasticity moderate in a television layer, the various antioxidants which make the shelf life of a transfer picture improve, and an ultraviolet ra absorbent can use it widely. Moreover, in order to react with the hot printing nature coloring matter which imprints a forms a picture and to suppress movement of coloring matter, you may add a diene compound or a dienophile compound etc. which causes the cation which can form a metal chelate, and which can form a chelate, metaled salt o color, and metaled electrical coupling, such as a nickel compound, for example or an anionic mordant, and a Diels-Alder reaction.

[0009] The layer for record can also be formed in the support surface of the television layer which records the pictur of an ID card, and alphabetic information, and an opposite side in a nonwoven fabric, paper, etc. so that various entry may be possible. Moreover, you may form the application layer which applies pigments, such as a silica and a calciu carbonate, to a base material with a binder, and makes record possible.

[0010] Between an ID card base material, between television layers and a maintenance object rear face, and the layer for record, you may prepare an under coat in order to improve the adhesive property for each class, and application nature. An under coat understands with water aquosity application liquid and the titanium system coupling agent wh distributed the silica calcium carbonate, the alumina, etc. to water-soluble binders, such as gelatin, polyvinyl alcohol and a methyl cellulose, and a silane system coupling agent an added water part, and is formed of the application of th aquosity application liquid of the formed inorganic polymer, the organic-solvent system application liquid of various polymer, etc.

[0011] The sublimated type hot printing method of operation which heats by the thermal head for record of a picture

picture imprints three colors of Y, M, and C in order, piles them up, and forms a color picture. By heating the ink ribbon which held the sublimability color on one side of a thin base material by the binder according to a picture sign by the thermal head from the rear face of a base material, hot printing of the picture is carried out and it is formed in television layer of an ID card. Although the ink ribbon of three colors of Y, M, and C is imprinted in order, you may use the black ink ribbon other than Y, M, and C. An ink ribbon may prepare Junji Men a different color continuously one ribbon, and it can consider as another ribbon for every color, and it can also be imprinted in order by different thermal head. Since it can do [ that the direction which imprinted by being in-series and making a different thermal head continue imprints many cards for a short time, or ], it is a method good for a lot of card production. [0012] To record of alphabetic information, melting type hot printing or sublimated type hot printing is desirable. As for especially alphabetic information, it is [ concentration gradation ] good to use eye an unnecessary hatchet and a melting imprint type. The black ink ribbon which prepared the black imprint layer which mainly distributed carbon black to the polymer binder in the thin film base material as a black ink ribbon is used for a melting imprint. Althoug the ink ribbon which mixed the color of Y, M, and C and was made into black is sufficient, carbon black is excellent from the stability of a hue and an imprint image. As a binder, waxes can be used with usual thermoplastic polymer. [0013] In order to improve lightfastness on the surface of a transfer picture, it is desirable to imprint and stick the protection sheet containing the ultraviolet ray absorbent with heat. This is for the photodegradation of a hot printing picture being for disassembly of coloring matter mainly according to ultraviolet rays, and preventing this with the fil of an ultraviolet-rays inhibitor. Moreover, it is effective in preventing that the coloring matter imprinted under the influence of the hardening reaction produced within a protective layer at the time of the effect and ultraviolet-rays hardening which pile up an ultraviolet-rays hardening type imprint protective layer, and protect a picture from the strong ultraviolet rays at the time of carrying out ultraviolet-rays hardening carries out decomposition change. Into th binder of thermoplastics, the protection sheet containing the ultraviolet ray absorbent carries out dissolution distribution, and forms various kinds of ultraviolet ray absorbents. As an ultraviolet ray absorbent, ultraviolet ray absorbents of the latus range, such as a benzotriazol system ultraviolet ray absorbent, a cinnamic acid system ultravio ray absorbent, a benzylidene system ultraviolet ray absorbent, and a benzophenone type ultraviolet ray absorbent, ca be used.

and imprints a color picture is [ that equipment and material are easy to come to hand ] simple, and suitable. Usually

[0014] The base material conventionally known as a base material of the protective-layer grant material of this invention can be used. An example is shown below. First, a polyethylene terephthalate, polyethylenenaphthalate, a polyamide, A polycarbonate, a cellulose ester, an acetyl cellulose, fluorine polymer, A polyether, a polyacetal, a polyolefine, a polyimide, polyphenylene sulfide, Polypropylene, a polysulfone, cellophane, polyethylene, a polyvinylidene chloride, Polyvinyl alcohol, polyester, polystyrene, ethylene / vinyl acetate copolymer, Ethylene / vin alcohol copolymer, an ionomer, a polyvinyl acetal, Resin films, such as a polyvinyl chloride, a polyether sulfone, a polyether ether ketone, polyether imide, a polyacrylate, and a polymethylmethacrylate, various kinds of plastic film, a sheet is used.

[0015] The resin film of the above-mentioned base material may be used independently, and can also use the layered product by arbitrary combination. Although it is desirable that it is generally the range of 2-360 micrometers as for th thickness of these base materials and it is still more desirable that it is the range which is 5-100 micrometers, since th optimum value on handling changes with quality of the materials of a base material, it is not restricted to the above-mentioned range. Moreover, you may give the under coat for raising detachability if needed. Among the above-mentioned base materials, what can bear processing temperature and the processing pressure force is desirable, and films, such as paper, a polyethylene-terephthalate film, polyester, a polycarbonate, a polyamide, and a polyimide, are desirable. Especially, especially the polyimide film of a polyethylene terephthalate and polyethylenenaphthalate is desirable.

- [0016] As a radiation-curing nature resin which can be used for this invention, an urethane (meta) acrylate compound makes a diol usually react to an isocyanate compound by the acrylate which has a urethane bond in a molecule (meta and is compounded further (meta) by the acrylic ester and the ester exchange reaction. Various objects are marketed and an example is raised to below.
- (a) urethane acrylate and urethane methacrylate -- for example The Toagosei chemical industry Co., Ltd. -- if it says with a tradename -- ARONIKKUSU M-1100, M-1200, and M-if it says with the tradename of 1210, M-1250, M-126 M-1300, M-1310, and OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY, LTD. -- the screw coats 812, 823, and 832 -- new Nakamura chemistry Co., Ltd. -- if it says with a tradename -- NK ester U-4HA, U-108A, U-122A, and U-200 AX, U-340AX, U-1084A, U-6HA, U-324A, and UA-100 grade is mentioned
- [0017] The object various with the acrylic ester (meta) of the alcohol of three or more organic functions in the ultraviolet-rays hardenability compound of three or more organic functions which can be used for this invention is marketed. An example is raised to below.
- (b) The ultraviolet-rays hardenability compound, for example, the pentaerythritol thoria chestnut rate, of three or mo

organic functions, Pentaerythritol trimethacrylate, pentaerythritol tetraacrylate, Pentaerythritol tetrapod methacrylate trimethylolpropane triacrylate, Trimethylolpropanetrimethacrylate, dipentaerythritol tetraacrylate, Dipentaerythritol tetrapod methacrylate, dipentaerythritol hexaacrylate, Dipentaerythritol hexamethacrylate, dipentaerythritol pentaerythritol pentaerythritol polyacrylate, a dipentaerythritol polyacrylate, et are raised. Moreover, the ultraviolet-rays hardening compound of these three or more organic functions may be used combining two or more objects, and may be mixture. A commercial thing is illustrated below.

[0018] It will be NK ester if it says with the tradename of Toagosei Chemical industry with ARONIKKUSU M-309, M-305, M-309, M-310, M-315, M-320, M-325, M-330, M-400, and New Nakamura Chemistry tradename. TMPT, A TMPT, A-TMM -3, A-TMM-3L, A-TMMT, and A-9530 grade are mentioned.

[0019] A photoreaction initiator can be used into the radiation-curing nature constituent of this invention. As an example of a photopolymerization initiator, benzophenones, acetophenones, benzoins (a dichloro acetophenone, TORIKURORO acetophenone, etc.), thioxan tons, a Michler's ketone, a benzyl, benzoin alkyl ether, a benzyl dimeth ketal, tetramethylthiuram monosulfide, an azo compound, etc. can be mentioned. these details -- "an ultraviolet-rays hardening system" (1989, comprehensive technical pin center,large) -- it is indicated by 63rd page - the 147th page e The content of such a polymerization initiator has per [0.5] ultraviolet-rays hardenability compound 100 weight section - 30 desirable weight sections, and its 2 - 20 weight section is especially desirable. Per ultraviolet-rays hardenability compound 100 weight section, the case of under the 0.5 weight section does not have a desirable cure r at the reasons of becoming extremely late, when ultraviolet rays are irradiated.

[0020] The ultraviolet-rays hardenability compound constituent of the protective-layer grant material of this inventio may contain the binder. It may not dissolve, even if it dissolves with an ultraviolet-rays hardenability compound constituent as a binder, and the various resins which can generally form a film can be used. Preferably, protective-layer-ed grant material and an adhesive good resin are used. A binder and an ultraviolet-rays hardenability compoun constituent are dissolved or distributed in a suitable solvent, and coating liquid is prepared and it is obtained by carrying out application dryness by the coverage which becomes 5-40-micrometer dryness thickness preferably abou 2-100 micrometers, and forming a protective layer in one of said field of a base material, for example. As for such a binder resin, it is [a metaphor] desirable to use it at a rate of the about 20 to 600 weight section per ultraviolet-rays hardenability compound 100 weight section. It sets to this invention and a well-known solvent can use freely an abov mentioned ultraviolet-rays hardenability compound constituent and an above-mentioned binder resin conventionally a solvent for dissolving or distributing.

[0021] Moreover, as the above-mentioned binder resin, all of a conventionally well-known binder resin can be used f such a purpose, and what has usually high thermal resistance is chosen. For example, a polyamide system resin, a polyester system resin, an epoxy system resin, a polyurethane system resin and the poly acrylic resin (for example, a polymethylmethacrylate --) Vinyl system resins including a polyacrylamide, polystyrene-2-acrylonitrile, and a polyvinyl pyrrolidone, A polyvinyl chloride system resin (a metaphor is a vinyl chloride vinyl acetate copolymer), A polycarbonate system resin, polystyrene, a polyphenylene oxide, a cellulose system resin (for example, a methyl cellulose, an ethyl cellulose, and a carboxymethyl cellulose --) Cellulose-acetate hydrogen phthalate, cellulose acetat cellulose acetate propionate, a cellulose acetate butylate, a cellulose triacetate, and a polyvinyl alcohol system resin ( example, polyvinyl alcohol --) Partial saponification polyvinyl alcohol, such as a polyvinyl butyral, a petroleum syst resin, a rosin derivative, coumarone-indene resin, a terpene system resin, a polyolefine system resin (for example, polyethylene, polypropylene), etc. are used. As a polyvinyl alcohol system resin, saponify polyvinyl acetate, conside as polyvinyl alcohol, a butyraldehyde is made to react to this, and it is compounded. As commercial elegance, things such as the DENKI KAGAKU KOGYO K.K. make and the Sekisui Chemical Co., Ltd. make, are known. As a polyvinyl butyral used for this invention, 70% of the weight or more, a with an average degree of polymerization of 500 or more thing is desirable still more desirable, and polyvinyl-butyral contents are 1000 or more average degree o polymerization. as commercial goods -- the DENKA butyral 3000-1 by DENKI KAGAKU KOGYO K.K., 4000-2, 5000A and 6000C, and the Sekisui Chemical Co., Ltd. make -- S REKKU BL-1, BL-2, BL-3, BL-S, BX-L, BM-1, a BM-2, BM-5, BM-S, BH-3, BX-1, and BX-7 are excellent

[0022] In addition to the above synthetic resin, these mixture or copolymers etc. can be used. A polyvinyl acetate-polyvinyl chloride copolymerization resin can be mentioned as a concrete copolymer. Moreover, acrylic resin and methacrylic resin are also mentioned. As acrylic resin, in a commercial tradename Mitsubishi Rayon Make -- diamon NARU SE-5437 and SE-5102, SE-5377, SE-5649, SE-5466, SE-5482, and HR- 169, 124, HR-1127, HR-116, and H 113, HR-148, HR-131, HR-470, and HR-634 -- HR-606, HR-607, LR-1065, 574, 143, 396, 637, 162, 469 and 216, B 50, BR-52, BR-60, BR-64, BR-73, BR-75, BR-77, BR-79, BR-80, BR-83, BR-85, BR-87, BR-88, BR-90, BR-93, B 95, BR-100, BR-101, BR-102, BR-105, BR-106, BR-107, BR-108, BR-112, BR-113, BR-115, BR-116, BR-117, BR 118 grade can be mentioned.

[0023] It is desirable to use the binder with which the binder used for the television layer of the ID card which perfor sublimated type record as a binder which constitutes the protective-layer grant material of this invention, structure,

and/or composition were alike. In a polyester system, a polyvinyl alcohol system, a polycarbonate system, the poly acrylic, etc., a polyester system, a polyvinyl alcohol system, a polycarbonate system, the poly acrylic, etc. have the desirable binder of the television layer of an ID card, and, in the case of a radical polymerization, the binder of the protective-layer grant material of this invention also has an urethane acrylate system, acrylic, a specifically, desirable methacrylic system, etc. as an ultraviolet-rays hardenability compound of the protective-layer grant material of this invention.

[0024] The hardenability protective layer containing the radiation-curing nature compound prepared possible [ exfoliation of this invention ] may consist of layers more than two-layer. In this case, since the layer of the directio near a base material turns into an outermost layer of drum when a protective layer is formed, it is desirable to make i the composition in which a film surface cannot get damaged easily, using a mat agent, a hardening agent, etc. in to u the high synthetic resin of a glass transformation point \*\*\*\*. Moreover, you may prepare stratum disjunctum in the layer of the direction near a base material. As stratum disjunctum, arbitrary material can be prepared possible [exfoliation] according to the composition of a hardenability protective layer. Or an adhesive property with materia give a protective layer without using it is made the improving composition. or [ that the layer of the one distant from base material uses the lower synthetic resin of a glass transformation point, or makes necessary minimum the amoun of the high-boiling point organic solvent and/or the mat agent used ] -- A hardenability protective layer may be protected on it, the exfoliating film may be prepared at the time of grant of a protective layer, and you may make it th composition which prevents failure of surface smeariness, adhesion with other matter, blocking with the material of oneself and others, etc. or [moreover, / that the layer of the one distant from a base material uses the higher synthetic resin of a glass transformation point, or makes necessary minimum the amount of the high-boiling point organic and/or the mat agent used ] -- or it is desirable to consider as the composition which designed the optimum point whi prevents failure of surface smeariness, adhesion with other matter, blocking with the material of oneself and others, e in the range which does not fall an adhesive property with material to give a protective layer without using it Moreov in order to raise the hardness of a radiation-curing nature compound, and an adhesive property with material to give protective layer which faces, it is desirable to make it the composition which changed the content.

[0025] The hardenability protective layer containing the radiation-curing nature compound which this invention uses may be hardened by the hardening agent. When hardening the polymer of an organic-solvent system, the hardening agent indicated by JP,61-199997,A and 58-215398 each official report etc. can be used. Use of the hardening agent o an isocyanate system is [ as opposed to / polyester resin / especially ] desirable.

[0026] It can add into the radiation-curing nature compound constituent in this invention, combining suitably various kinds of additives, such as an antioxidant, an antistatic agent, a dispersant, a stabilizer, a pigment, lubricant, and a m agent. Into a radiation-curing nature compound constituent, even if it checks hardening, you may use a tenebrescence inhibitor in the range which does not cause inconvenience practically. As a tenebrescence inhibitor, there is an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, or a metal complex of a certain kind, for example. As an antioxidant, there a chroman system compound, a coumarane system compound, a phenol system compound (for example, hindered phenols), a hydroquinone derivative, a hindered amine derivative, and a SUPIRO indan system compound, for example. Moreover, a compound given in JP,61-159644,A is also effective.

[0027] There is a compound of a publication in JP,54-48535,A [ of benzotriazol system compounds (U.S. Pat. No. 3,533,794 specification etc.), 4-thiazolidone system compounds (U.S. Pat. No. 3,352,681 specification etc.), benzophenone system compounds (JP,56-2784,A etc.) and others ], 62-136641, and 61-88256 each official report etc as an ultraviolet ray absorbent. Moreover, ultraviolet-absorption nature polymer given in JP,62-260152,A is also effective. As a metal complex, there is a compound indicated by a U.S. Pat. No. 4,241,155 specification, the 3-36th columns of a 4,245,018 specification, the 3-8th columns of a 4,254,195 specification, JP,62-174741,A, a 61-88256 official report (27) - (29) page, JP,1-75568,A, JP,63-199248,A each official report number, etc.

[0028] The example of a useful tenebrescence inhibitor is indicated by JP,62-215272,A (125) - (137) the page. Befor protective layer is beforehand given from protective-layer grant material, protective-layer-ed grant material may be made to contain these tenebrescence inhibitors and ultraviolet-absorption material so that hardening may not be checked, and you may make it supply them to protective-layer-ed grant material from the exterior by the method of making it imprint from tenebrescence inhibitor supply material etc. among the radiation-curing nature compound constituent of protective-layer grant material. You may use the above-mentioned antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, and a metal complex combining these comrades.

[0029] Surfactants various for the purpose, such as an application assistant, detachability improvement, slide nature improvement, antistatic, and development promotion, can be used for the composition layer in the radiation-curing nature compound constituent of protective-layer grant material. A nonionic surfactant, an anionic surfactant, an amphoteric surface active agent, and a cation nature surfactant can be used. These examples are indicated by JP,62-173463,A and 62-183457 each official report etc. Moreover, in case a release agent, a tenebrescence inhibitor, an ultraviolet ray absorbent, a fluorescent brightener, and other hydrophobic compounds are distributed in a water-solub

binder, it is desirable to use a surfactant as a distributed assistant. For this purpose, the surfactant of a 37-38-page publication of JP,59-157636,A is especially used for everything but the above-mentioned surfactant preferably. [0030] A mat agent can be used for protective-layer grant material. As a mat agent, there is a compound JP,63-274944,A, such as a benzoguanamine-resin bead, a polycarbonate resin bead, and an AS resin bead, and given [63-274952 each] in an official report other than the compound of a silicon dioxide, a polyolefine, or a polymethacrylate given in JP,61-88256,A (29) page.

[0031] You may include an organic fluoro compound in protective-layer grant material for the purpose, such as slide nature improvement, antistatic, and detachability improvement. As an example of representation of an organic fluoro compound, hydrophobic fluorine compounds, such as solid-state-like fluorine compound resins, such as oil-like fluorine system compounds, such as a fluorochemical surfactant indicated by JP,57-9053,B octavus - 17 column, JP, 20944, A, and 62-135826 each official report etc. or a fluorine oil, or a tetrafluoroethylene resin, are mentioned. [0032] You may make protective-layer grant material contain a release agent in the layer near the base material of a protective layer, and/or stratum disjunctum in this invention. As a release agent, each well-known release agent, such oil of surfactant:paraffin series, such as solids, such as an impalpable powder of a polyethylene wax, an amide wax, a silicon system resin and an impalpable powder of a fluorine system resin, or a wax-like matter:fluorine system, and phosphoric ester system, a silicone system, and a fluorine system, can use it conventionally. independent [ in additio to a non-denatured thing / in denaturation silicone oils, such as carboxy denaturation, amino denaturation, epoxy denaturation, polyether denaturation, and alkyl denaturation, ] as a silicone oil -- or two or more sorts can be used together and it can use As the example, the various denaturation silicone oils of a publication can be mentioned to th 6-18B page of the "denaturation silicone-oil" engineering data of the Shin-etsu Silicone issue. the amino denaturation silicone oil which has the cross linking agent of this binder, and the basis (for example, an isocyanate and the basis which can react) which can react when using into the binder of an organic-solvent system -- moreover, when carryin out emulsification distribution and using into a water-soluble binder, a carboxy denaturation silicone oil (for exampl product made from Shin-etsu Silicone: the tradename X-22-3710) or an epoxy denaturation silicone oil (for exampl product made from Shin-etsu Silicone: tradename KF- 100 T) is effective

[0033] In this invention, protective-layer grant material may have an interlayer among each class, such as a base material, a protective layer, stratum disjunctum, and a glue line. According to the quality of the material to constitute an interlayer is a layer equipped with either of the diffusion prevention layers, such as a cushion layer and coloring matter, or these two functions or more, and serves also as the duty of adhesives depending on the case. The duty whi prevents that heat translatability coloring matter diffuses especially diffusion prevention layers, such as coloring mat in a base material is achieved. Although organic-solvent fusibility is sufficient as a binder which constitutes this diffusion prevention layer even if water-soluble, a water-soluble binder is desirable and the binder of the abovementioned protective-layer grant material or gelatin is desirable as the example.

[0034] You may make the protective layer which constitutes protective-layer grant material, a cushion layer, a diffus prevention layer, and a glue line contain impalpable powders, such as a silica, clay, talc, the diatom earth, a calcium carbonate, a calcium sulfate, a barium sulfate, an aluminum silicate, permutite, a zinc oxide, RITOBON, titanium oxide, and an alumina, in this invention.

[0035] \*\* to the base material of the protective layer of the protective-layer grant material of this invention to apply the coating liquid for protective-layer formation can be applied using well-known methods, such as a double roll coa a slit coating machine, an air knife coater, a wire bar coating machine, a slide hopper, spray coating, a blade coating machine, a doctor coating machine, a squeeze coating machine, a comma coating machine, a reverse roll coater, a transfer roll coater, an EKUSUTOROJON coating machine, a curtain coating machine, a die coating machine, a coat method with a gravure roll, the knockout

[0036] Heat and/or a pressure are used as a method of piling up the protective-layer-ed grant material and protective-layer grant material of this invention. A general heat heating roller, a laminator, hot stamping, an electric heat board, thermal head, laser, etc. can be used for heat and/or a pressure.

[0037] Although an example general to below is given about the hardening method of the hardenability protective la of this invention, it is not limited to this. When using electron beam irradiation, the field of a penetrating power and hardening force to acceleration voltage is 100-1000kV, and it is desirable to make it the absorbed dose of one pass more preferably set to 0.5 - 20Mrad using a 100-300kV electron ray accelerator. If acceleration voltage or the amoun of electron beam irradiation is lower than this range, the penetrating power of an electron ray will be too low, harden sufficient to the interior of a base material will not be performed, and if too larger than this range, energy efficiency only gets worse, but the influence which is not desirable will appear on [, such as an on-the-strength fall of a base material, and disassembly of a resin and an additive, ] quality. As an electron ray accelerator, any, such as an electro curtain system, a scanning type, and a doubles canning type, are sufficient, for example. In addition, since hardening electron ray hardening resin will be barred on the occasion of electron beam irradiation if an oxygen density is high, is desirable to perform substitution by inert gas, such as nitrogen, helium, and a carbon dioxide, and to irradiate an

oxygen density in the atmosphere preferably suppressed to 400 ppm or less 600 ppm or less.

[0038] In the case of UV irradiation, it is desirable to use the lamp of 80 or more W/cm. For example, there are a low pressure mercury lamp, a medium-voltage mercury-vapor lamp, a high pressure mercury vapor lamp, a metal halide lamp, etc., and there is also an ozone loess type with little ozone generating.

[0039] As a laser beam mentioned above, laser, such as ion gas laser like an argon or a krypton, copper, gold and a metal vapor laser like cadmium, a ruby and solid state laser like YAG, or semiconductor laser like the gallium arseni emitted in a 750-870nm infrared region, can be used. However, in practice, semiconductor laser is effective in respec of small, a low cost, stability, reliability, endurance, and the ease of a modulation. As for protective-layer grant material, it is desirable to contain the material which absorbs a laser beam strongly in the system using laser. If a lase beam is irradiated at hot printing coloring matter supply material, a light energy is transformed into heat energy, and this absorptivity material will transmit the heat to an immediately near radiation-curing nature compound, and will b heated to the temperature hardened. This absorptivity material accomplishes a layer to an adhesion side with the protective-layer-ed grant material of a radiation-curing nature compound, and exists in it, and/or is mixed with a radiation-curing nature compound. It becomes irregular with the electrical signal showing the configuration of a protective-layer grant side, only the protective layer of the field which exists required is heated and hardened, and a laser beam forms a protective layer.

[0040]

[Example] Although an example is given to below and this invention is explained to it in more detail, unless the mai point of invention is exceeded, it is not limited to the following examples.

(Example)

Production of protective-layer [-ed ] grant material: Make into a base material the polyester film with 6 micrometers and a width of face of 50mm which prepared the heat-resistant slippage layer which becomes creation one side of R-R-6 hot-printing coloring matter supply material (1) from heat-curing acrylic resin, and set in the gravure ink for blac prints the side which prepared the heat-resistant slippage layer of this base material in the field of an opposite side to the ink constituent for coloring matter supply layer formation of the detection mark of 10mm length, and the followi The coloring matter for sublimated type hot printing and a binder resin are variously changed, as shown in Table 1, a the coverage after dryness is 1.2 g/m2. It applied to Junji Men by length of 100mm, and coloring matter supply mate (1) was created so that it might become.

[0041] hot printing -- ink constituent for ink constituent yellow layers for a coloring matter supply layer application Coloring matter (the following compound 1) 2.7 (g)

Coloring matter (the following compound 2) 0.3 (g)

Polyvinyl butyral (tradename by DENKA butyral 5000A DENKI KAGAKU KOGYO) 3 (g)

Silicone oil (tradename KFmade from Shin-etsu chemistry- 857) 0.05ml Toluene 50 ml Methyl ethyl ketone 50 ml P isocyanate (Takeda Chemical Industries tradename bamboo NETO 0.05ml D 110Ns)

[0042] [Formula 1]

[0043]

Ink constituent for Magenta layers Coloring matter (the following compound 3) 1.8 (g)

Coloring matter (the following compound 4) 1.2 (g)

Polyvinyl butyral (DENKA butyral 5000A DENKI KAGAKU KOGYO make) 3 (g)

Silicone oil (tradename KFmade from Shin-etsu chemistry- 96) 0.05ml Toluene 50 ml Methyl ethyl ketone 50 ml Po isocyanate (Takeda Chemical Industries bamboo NETOD 110Ns) 0.05ml. [0044] [Formula 2]

[0045]

Ink constituent for cyano layers Coloring matter (the following compound 5) 1.8 (g)

Coloring matter (the following compound 6) 1.2 (g)

Polyvinyl butyral (DENKA butyral 5000A DENKI KAGAKU KOGYO make) 3 (g)

Silicone oil (KFmade from Shin-etsu chemistry- 96) 0.05ml Toluene 50 ml Methyl ethyl ketone 50 ml Poly isocyana (Takeda Chemical Industries bamboo NETOD 110Ns) 0.05ml. [0046]

[Formula 3]

$$0 \xrightarrow{NHCO} N \xrightarrow{N} N \xrightarrow{C_3H_7(n)} C_3H_7(n)$$

化合物 5

$$0 \xrightarrow[C_{1}]{NH} N \xrightarrow[C_{2}H_{5}]{C_{2}H_{5}}$$

化合物 6

[0047] The coloring matter television layer application liquid constituent of the following composition on a laminati type vinyl chloride card with a creation thickness [ of the coloring matter television material R-1 ] of 760micro was applied so that the thickness after dryness might be set to 8 micrometers by the wire bar coating method, and the hot printing coloring matter television material R-1 was produced. Sample size was cut into 85mmx54mm. [0048]

Constituent for a coloring matter television material application Polyester resin (TP220: a tradename, the product m from a Japanese synthetic chemistry) 100g Silicone oil (KF-857: a tradename, the product made from the Shin-etsu

chemistry) 0.1g Poly isocyanate (KP90: a tradename, Dainippon Ink make) 10g Methyl ethyl ketone 400ml Toluene 100ml. [0049] The constituent for a coloring matter television material application of the creation coloring matter television material R-1 of the coloring matter television material R-2 was changed to the following composition, and was produced like the coloring matter television material R-1.

Constituent for a coloring matter television material application Polyvinyl bra CHIRU resin (id REKKU BLS: a tradename, Sekisui Chemical make) 100g Poly isocyanate (KP90: a tradename, Dainippon Ink make) 10g Methyl et ketone 400ml Toluene 100ml. [0050] The coloring matter television layer application liquid constituent same on a laminating type white polyethylene-terephthalate card with a creation thickness [ of the coloring matter television material R-3] of 760micro as the coloring matter television material R-1 was applied so that the thickness after dryn might be set to 8 micrometers by the wire bar coating method, and hot printing coloring matter television material (R was produced. Sample size was cut into 85mmx54mm.

[0051] The coloring matter television layer application liquid constituent same on a laminating type white polyethylene-terephthalate card with a creation thickness [of the coloring matter television material R-4] of 760mic as the coloring matter television material R-2 was applied so that the thickness after dryness might be set to 8 micrometers by the wire bar coating method, and the hot printing coloring matter television material R-4 was produc Sample size was cut into 85mmx54mm.

[0052] The laminating type vinyl chloride card with a creation thickness [ of the coloring matter television material R 5 ] of 760micro was cut into 85mmx54mm, and the television material R-5 was created.

[0053] PET was laminated with the melting extrusion formula laminator at 280 degrees C at 30micro \*\* on the front face of laminating type PET with a creation thickness [ of the coloring matter television material R-6 ] of 730micro, board of PET with a sum total thickness of 760micro was created, it cut into 85mmx54mm and the television materia R-6 was created.

[0054] A coloring matter supply layer and a television layer should touch respectively the coloring matter supply material (1) and the coloring matter television material R-1 to R-6 which were obtained as mentioned above. it was made to pile each other up, and using the thermal head, on the conditions of a 0.3W [/dot ] output and 12 dots/mm of dot densities, it came out two to 15 msec, pulse width was changed in stairway, the photograph-of-his-face image wa printed, and the protective-layer-ed grant material R-1 to R-6 was formed from the base material side of hot printing coloring matter supply material

[0055] Creation of protective-layer grant material: P The protective-layer grant layer application liquid constituent of the following composition on a transparent polyethylene-terephthalate film with a -1 - a P-8 thickness of 100 micrometers was applied so that the thickness after dryness might be set to 22 micrometers by the wire bar coating method, and the protective-layer grant material P-1 to P-8 was produced. Sample size was cut into 100mmx60mm. Constituent for a protective-layer grant layer application Binder resin (it indicates all over Table 1) x g Radiation-curing nature compound (it indicates all over Table 1) y1 g Radiation-curing nature compound (it indicates all over Table 1) y2 g Reaction initiator (IRUGA cure 651) 4 g Methyl ethyl ketone 400ml Toluene 100ml. [0056] [Table 1]

ウレタンアクリレート ( U-6HA、新中村化学製)	1 5 1 1
	1
"	
u u	
1	
ウレタンアクリレート (U-324A 、新中村化学製)	
"	
"	

[0057] Men and the protective layer which give a protective layer for the protective-layer grant material P-1 to P-8 a the protective-layer-ed grant material R-1 to R-6 which were produced were piled up through 170-degree-C and 9kg pile/m2, and the 1mm [/second ] laminator, it exfoliated and the base material of protective-layer grant material was irradiated for 5 seconds after that using the mercury-vapor lamp of 400W from 50mm distance. Moreover, after pilin up Men and the protective layer which give a protective layer for arbitrary protective-layer grant material and protective-layer-ed grant material among the above-mentioned combination through the same laminator and irradiati for 5 seconds after that using the same mercury-vapor lamp, the base material of protective-layer grant material was exfoliated. The material obtained at this time was shown in the following table 2.

[0058] The detachability of a protective layer was visually checked about the sample obtained at this time. Thing \*\* which O and a part peel or the adhesion side has floated what imprints completely and can exfoliate easily, and what has an inadequate imprint and the thing which can peel from an adhesion side easily or can be taken were made into The result depended on each material is shown in Table 2.

[0059] About the abrasion resistance of the protective layer of the obtained material, it is JIS. The amount of loads w uniformly applied by 200g using the nose-of-cam radius of 0.1mm, and the sapphire needle of 60 degrees of vertical angles, and it examined using the surface-hardness-test machine on move speed 5mm/a second of conditions as indicated by K6718-1983, and it checked visually. That to which a blemish was not attached at all was made into thi x to which O, thing [ of the grade in which the rubbed thin marks remain ] \*\*, and a blemish stick, and it splits finely or powder is attached. The result was shown in the following table 2.

[0060] The operation which returns a card for the obtained sample to +90 degrees to -90 degrees in parallel with a shorter side centering on the center section of the long side of a card is repeated 5 times. At this time, the bending section circumference on the front face of a protective layer was observed visually, and it was estimated as changele thing O and thing x which cracking and the crack have produced.

[0061] For comparison, after applying the application liquid of ultraviolet-rays hardenability so that it may become 25micro of thickness with a wire bar, on the above-mentioned hardening conditions, ultraviolet rays were irradiated were hardened.

Composition urethane acrylate of the application liquid of ultraviolet-rays hardenability (U-6HA) 40g dipentaerythri PENTA & hexa acrylate (A9530) 40g polymerization initiator (IRUGA cure 651) 4g methyl-ether ketone 10g. [0062 The surface state was visually observed about the sample obtained at this time. O and the thing which has a bubble, a stripe, and an affix in part were judged to be \*\*, and the thing with still more these defects was judged for what is a uniform front face to be x. The result in each material is shown in Table 2.

[0063] [Table 2]

試料	- 保護層	被保護層	表面形状	剝離性	耐摩	耐折	備考
No.	付与材料	付与材料			擦性	曲げ性	
1	P - 1	R - 1	0	0	0	0	本発明
2	P - 2	<i>"</i>	0	0	0	0	"
3	P - 3	·	0	0	0	0	"
4	P - 4	"	0	0	0	0	"
5	P - 5		0	0	0	0_	"
6	P - 6		0	0	0	0_	"
7	P - 7		0	0	0	0	"
8	P - 8	"	0	0	0	0	"
9	硬化液塗布	"	798 1€×	0		Δ	比較例
1 0	P - 1	R - 2	0	0	0	0_	本発明
1 1	P - 2		0	0	0	0	"
1 2	P - 3	<i>"</i> .	0	0		0	"
1 3	P - 4	"	0	0	0	0	"
1 4	硬化液塗布	, ,	×ゴミ泡	0		Δ	比較例
1 5	"	R-3	Δゴミ	0	0	Δ	"
1 6	P - 5		0	()	0	0_	本発明
1 7	P - 6	"	0	()	0_	0	
1 8	P - 7	<i>"</i>	0	0	<u> </u>	0	"
1 9	P - 8	"	0_	()	<u> </u>	0	"
2 0	P - 1	R - 4	0_	()		0	
2 1	P - 2	"	0	()		0	
2 2	P - 3	"	0	0	C	0	
2 3	P - 4	"	0_	0	<u> </u>	0	
2 4	P - 5	R - 5	0	0	()		
2 5	P - 6	"	0_	0		0	"
2 6	P - 7	"	0	0	()	0	
2 7	P - 8	"	0		()	0	. "
2 8	P - 1	R - 6	0	0			
2 9	P - 2	"	0	0	()	0	
3 0	P - 3	"	0	0		0	
3 1	P - 4	"	0	0	()	0	"
3 2	硬化液塗布	R - 5	× ゴミ	0	()		比較例
3 3	"	R - 6	× ゴ :	0	()		比較例

# [0064]

[Effect of the Invention] If the protective-layer grant material of this invention is used, the ID card to which the protective layer could be given to the protective-layer-ed grant material which imprinted the picture of an ID card etc by easy operation, and the protective layer was given can give the property of excelling in the abrasion resistance and crease-proof nature which do not have defects, such as a stripe, and a bubble, dust adhesion, in a front face and pictu shelf life, and alteration-proof nature.